

## 刺果番荔枝中的番荔枝内酯(3)

杨仁洲 吴淑君

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

### ANNONACEOUS ACETOGENINS FROM ANNONA MURICATA(III)

YANG Ren-Zhou, WU Shu-Jun

(South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

关键词 刺果番荔枝, 番荔枝内酯

Key words *Annona muricata*, Annonaceous acetogenins

本文报告自刺果番荔枝(*Annona muricata* L.)的种子中分离到两个结晶  $S_9$  和  $S_{12}$  的化学结构鉴定。 $S_{12}$  系去乙酰紫玉盘素(desacetylurvaricin),  $S_9$  系海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶。

$S_{12}$  无色结晶, mp 65.5—69°C,  $[\alpha]_D^{25} +5.0^\circ$  ( $c=0.92$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), 其  $^1\text{H}$  NMR 显示在  $\delta 3.70$ — $4.00$  ppm 范围内有 5 个氢原子的信号,  $^{13}\text{C}$  NMR 在  $\delta(\text{ppm})$ : 82.0—83.5)范围内有 4 个碳原子的信号, 表明  $S_{12}$  系邻双四氢呋喃环型的番荔枝内酯, 它们的  $\Delta\delta < 1.5$  ppm, 示两个四氢呋喃环的连氧碳间均为反式关系<sup>[1]</sup>; 四氢呋喃环两侧羟基化学位移  $\delta 74.08(\text{d})$ , 和  $71.31(\text{d})$ , 表明它们与邻接的四氢呋喃环连氧碳间分别为苏式和赤式<sup>[1]</sup>。其 MS 谱示分子量为 606, 结合  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 谱分析, 分子式为  $\text{C}_{37}\text{H}_{66}\text{O}_6$ 。其 EI-MS 的特征碎片  $m/z$ : 295, 267( $\text{C}_{15}/\text{C}_{16}$  断裂),  $m/z$ : 365, 347, 329( $\text{C}_{19}/\text{C}_{20}$  断裂),  $m/z$ : 435, 417( $\text{C}_{23}/\text{C}_{24}$  断裂), 表明其四氢呋喃环在碳链中的位置与已知化合物去乙酰紫玉盘素<sup>[2]</sup> 相同 1。 $S_{12}$  的 mp,  $[\alpha]_D$  与文献值相符,  $^1\text{H}$  NMR 及  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与文献<sup>[2]</sup> 一致,  $S_{12}$  推定为去乙酰紫玉盘素(I)。

$S_9$  无色结晶, mp 86—87.5°C,  $[\alpha]_D^{25} +12.2^\circ$  ( $c=3.93$ ,  $\text{CHCl}_3$ )。其  $^1\text{H}$  NMR 示  $S_9$  除有 4-OH( $\delta(\text{ppm})$ : 3.89(1H, m, 4-H)外, 还有 3 个 OH( $\delta(\text{ppm})$ : 3.43(H, m))。但其  $^{13}\text{C}$  NMR 谱在  $\delta 74$ — $75\text{ppm}$  对应于除 4-OH 外的羟基碳信号却有 5 个, 其乙酰化物的  $^1\text{H}$  NMR 谱  $\delta(\text{ppm})$ : 1.987, 2.038, 2.045, 2.049 和 2.055 对应于乙酸酯基的单峰信号的强度比为 2:1:2:2:1, 表明  $S_9$  为两个结构极为相似的化合物的混晶。 $S_9$  的  $^{13}\text{C}$  NMR 还出现  $\delta 79.25$  及 81.77、81.82ppm(后两者强度相符等, 约为前者的一半)的信号。 $S_9$  的  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR 及其乙酰化物的  $^1\text{H}$  NMR 数据均与我们从海南哥纳香种子中得到晶 VII(howiicins F and G)<sup>[3]</sup> 的相应数据一致。MS 的特征碎片和 IR 谱也相同, 因此,  $S_9$  确定为海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶(II)。

海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶对菜青虫(*Pieris rapae* L.)和小菜蛾(*Plutella xylostella* L.)有拒食和胃毒杀作用。

致谢 上海医科大学吴伟良测试质谱; 第二军医大学药学院范大钧测试核磁共振谱; 中国科学院上海药物研究所糜竞芳测定旋光; 华南农业大学植保系徐汉虹协助进行杀虫和拒食试验。

## 参考文献

- [1] Jossang A, Dubacq B, Caye A *et al.* Deux nouvelles acetogenines monotetrahydrofuranniques cytotoxiques: L'annonomicune et la montanacine. *Tetra Lett*, 1990, 31: 1861—1864.
- [2] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R *et al.* Desacetylurvaricin from *Uvara accuminata*, configuration of urvaricin at C-36. *J Nat Prod*, 1985, 48: 644—645.
- [3] 杨仁洲, 张连龙, 吴淑君. 海南哥纳香化学成分研究(II). 植物学报, (待刊).

云南植物研究 1994; 16 (3): 310—312

Acta Botanica Yunnanica

## 石椒草的化学成分

郝小江 赵碧涛

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

# THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF BOENNINGHAUSENIA SESSILICARPA

HAO Xiao-Jiang, ZHAO Bi-Tao

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 石椒草, 双香豆素

Key words *Boenninghausenia sessilicarpa*, Biscoumarins

石椒草(*Boenninghausenia sessilicarpa* Le'vl.)系芸香科(Rutaceae)石椒草属植物, 主要分布于我国西南部及云南, 有清热解毒、活血、镇痛、消炎等功能<sup>[1]</sup>。据报道, 石椒草含石椒草碱(seboehausine)及芦丁(rutin)<sup>[2]</sup>。我们对石椒草进一步研究, 除得到上述两个成分外, 还分离鉴定了6个香豆素成分, 结果如下。

市售石椒草的干燥粉末5 kg, 以85%乙醇回流提取3次, 浓缩后以0.05 mol/L HCl溶解, 酸液以苯萃取得非生物碱部分。生物碱部分经硅胶柱层析(石油醚-氯仿4:1)得石椒草碱45mg(得率0.0009%), 非生物碱部分经硅胶柱层析(石油醚-氯仿及石油醚-乙酸乙酯)分别得到6个香豆素成分。

伞形花内酯(umbelliferone)(1): 21mg(得率0.00042%); C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>; 无色针晶, mp 220—222℃。其核磁共振氢谱、红外光谱与标准品一致。

东莨菪素(scopoletin)(2): 20mg(得率0.0004%); C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 205—208℃(文献值<sup>[3]</sup>: mp 204—205℃); 其核磁共振氢谱、碳谱与文献值<sup>[3]</sup>一致。

芸香苦素(rutamarin)(3): 96mg(得率0.002%); C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>; 无色针晶, (乙醚), mp 104—105℃(文献